

⑤1

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

G 03 g. 9/00

G 03 g. 13/06

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.:

57 e. 9/00

57 e. 13/06

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

# Offenlegungsschrift 2 202 497

Aktenzeichen: P 22 02 497.1

Anmeldetag: 19. Januar 1972

Offenlegungstag: 3. August 1972

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: 19. Januar 1971

⑰

Land: Japan

⑱

Aktenzeichen: 1322-71

⑲

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Bildern

⑳

Zusatz zu: —

㉑

Ausscheidung aus: —

㉒

Anmelder: Fuji Photo Film Co. Ltd., Ashigara-Kamigun, Kanagawa (Japan)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Wiegand, E., Dr.; Niemann, W., Dipl.-Ing.;  
Kohler, M., Dipl.-Chem. Dr.; Gernhardt, C., Dipl.-Ing.;  
Patentanwälte, 8000 München und 2000 Hamburg

㉓

Als Erfinder benannt: Watarai, Syu, Ono, Hisatake; Osada, Chiaki;  
Honjo, Satoru; Tamai, Yasuo; Asaka, Saitama (Japan)

2202497

2202497

8000 MÜNCHEN 15,  
NUSSBAUMSTRASSE 10

19. Januar 1972

W 40 985/72 - Ko/DE

Fuji Photo Film Co. Ltd.,  
Ashigara-Kamigun, Kanagawa / Japan

## Verfahren zur Herstellung von Bildern

Die Erfindung befaßt sich mit einem neuen Verfahren zur Herstellung von Bildern.

Substanzen, die Licht absorbieren und eine umkehrbare Farbänderung wiederholen, werden im allgemeinen als photochrome Verbindungen bezeichnet. Diese Verbindungen halten im allgemeinen einen stabilen farblosen Zustand ohne Einfluß eines erregenden Lichtes, wie Ultraviolettstrahlen, bei. Bei der Einstrahlung von Ultraviolettstrahlen hierauf ändern sie sich zu einem gefärbten Zustand mit unterschiedlichem Absorptionsspektrum. Die Moleküle in diesem gefärbten Zustand kehren leicht in den ursprünglichen farblosen Zustand aufgrund ihrer Unstabilität zurück, wenn das erregende Licht entfernt wird. Wenn auch

209832/1075

bereits zahlreiche Patentschriften hinsichtlich photo-färbenden und -entfärbenden Materialien unter Anwendung dieser Umkehrbarkeit bekannt sind, können umgekehrt aufgrund der Eigenschaft dieser photofärbenden und -entfärbenden Materialien bei Anwendung der photochromen Verbindungen keine permanenten Bilder erhalten werden, obwohl sie sich zur zeitweiligen Kopierung von Bildern als geeignet erwiesen. Weiterhin ist die Farbschattierung monochrom und es war unmöglich, mehrfarbige Bilder auszubilden, obwohl schattierte Bilder erhalten werden konnten.

Es wurde nun ein neues Verfahren gefunden, das sowohl auf diese zeitweilige als auch auf eine permanente Bildaufzeichnung angewandt werden kann und bei dem die Farbschattierung variiert werden kann. Im einzelnen ist gemäß der Erfindung die photochrome Verbindung in einer elektrophotographischen empfindlichen Schicht enthalten, wobei ein empfindliches Material erhalten wird, welches ein photofärbendes und -entfärbendes Material ist, und Eigenschaften als elektrophotographisches Material aufweist, wobei die photochrome Verbindung in einem harzartigen Binder in dem empfindlichen, die photochrome Verbindung enthaltenden Material dispergiert ist.

Das heißt, das empfindliche Material wird elektrisch im Dunkeln aufgeladen und dann bildweise unter Bildung eines permanenten Bildes belichtet, worauf es mittels Ultraviolettstrahlen in der gleichen Weise wie bei den bisherigen Verfahren gefärbt wird und mittels Wärme oder sichtbarer Strahlen entfärbt wird. Die Aussetzungszeit ist ausreichend kurz, da die elektrophotographische Empfindlichkeit weit höher ist als die Photoempfindlichkeit des Photochromismus. Es wird dann weiterhin nach einem elektrophotographischen Verfahren behandelt und es ergibt sich darauf ein Tonerbild. Falls eine Substanz, die eine spezielle Wechselwirkung mit den Bestandteilen

in der empfindlichen Schicht zeigt, als Material zur Ausbildung des Tonerbildes verwendet wird, wird ein neues Kopierverfahren erhalten, das im einzelnen nachfolgend angegeben ist.

Je nach der Wahl läßt sich dieses in die folgenden vier Gruppen einteilen:

1) Falls ein farbloses Bild unter Anwendung eines Toners aus einem durchsichtigen Harz, welches beispielsweise ein Streckmittel enthalten kann, jedoch frei von einem Farbpigment ist, gebildet wird, wobei die Färbung der photochromen Verbindung gehindert wird, kann die photochrome Verbindung in dem mit dem Toner belegten Bereich nicht gefärbt werden (farblos) und der nicht gefärbte Bereich wird durch die Färbung der photochromen Verbindung bei der Bestrahlung der gesamten Oberfläche mit Ultraviolettstrahlen gefärbt, so daß sich ein negatives Bild insgesamt ergibt und Schwierigkeiten zur Unterscheidung des Bildes auftreten. Das Bild wird durch Aussetzung der gesamten Oberfläche an Ultraviolettstrahlen reproduziert.

Als Beispiele für derartige Harztoner können Harze verwendet werden, die als Binder für die photochromen empfindlichen Materialien nicht bevorzugt werden, beispielsweise Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymere, Polyhydroxyäthylmethacrylat und Polyvinylpyrrolidon.

2) Falls das Bild mit einem derartigen Toner, daß die Farbe die photochrome Verbindung aufgrund der Polarität entwickelt, falls ein transparentes Harz, frei von Farbpigment, mit dieser Verbindung vermischt wird, entwickelt wird, wird die empfindliche Schicht mit der Toner-schicht vermischt und es ergibt sich ein gefärbtes positives Bild sogar im Dunkeln. In diesem Fall kann auch der Nichtbildbereich durch Aussetzung der gesamten Oberfläche gefärbt werden. Als Beispiele für derartige Toner seien

z. B. Celluloseacetat, Äthylcellulose, Celluloseacetatbutylat, Celluloseacetatphthalat und dergleichen angegeben.

3) Falls ein Toner verwendet wird, bei dem das Gemisch aus transparentem Harz, frei von Farbpigment, und einer photochromen Verbindung nicht gefärbt ist, jedoch bei der Einstrahlung von Licht gefärbt wird, ist die Entwicklung in der mit dem Tonerauftrag versehenen Bereich völlig unterschiedlich von demjenigen in dem Nichtbildbereich und es wird ein Bild erhalten, das schwierig mit den Augen im Dunkeln zu unterscheiden ist, jedoch unterschiedliche Schattierungen von anderen Bereichen bei der Aussetzung der gesamten Oberfläche hat.

Als derartige Toner seien Gemische von Harzen wie Polystyrol, Polyvinylacetat und Polymethacrylat mit einer dritten Substanz erwähnt. Als Beispiele für derartige dritte Substanzen werden Verbindungen mit großer Polarität bevorzugt, die unterschiedlich von derjenigen der Harze mit vorzugsweise aromatischen Carbonsäuren und Phenolen ist, die jedoch nicht lediglich auf derartige Verbindungen beschränkt ist. Als Beispiele seien Phthalsäure, Benzoessäure, Nitrobenzoessäure, Chlorbenzoessäure, Oxybenzoessäure, Salicylsäure, Toluylsäure, Naphthoesäure, Anthranilsäure, Anisinsäure, Nitrophenol, Naphthol, Pikrinsäure, Chlorphenol, Oxyacetophenon, Resorcin, Hydrochinon, Oxybenzophenon und dergleichen erwähnt.

4) Falls ein Toner, der ein gefärbtes Pigment enthält, verwendet wird, kann die Farbe des Bildbereiches entsprechend der Bevorzugung variiert werden und in ein positives Bild überführt werden, wobei der Nichtbildbereich gefärbt ist, wenn die gesamte Oberfläche an Ultraviolettstrahlen ausgesetzt wird. Die hierfür einzusetzen- den Toner sind nicht auf die Harze 1 bis 3 beschränkt und

diese können als Toner nach Zusatz von gefärbten Pigmenten oder Färbungsmitteln zu diesen Harzen verwendet werden.

Beispielsweise können die folgenden Pigmente oder Färbungsmittel gewählt werden, um jeden gewünschten gefärbten Toner zu erhalten:

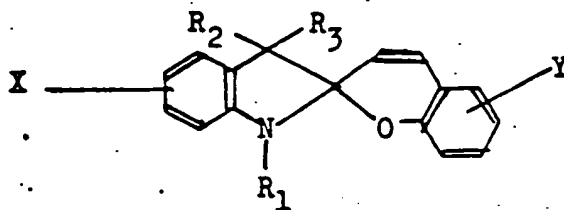
Schwarz:	Ruß
Rot:	Brilliant Carmine 6B, Chinacridone Red, Oil red,
Gelb:	Hansa-Gelb, Benzidin-Gelb, Öl-Gelb
Blau:	Phthalocyaninblau, Phthalocyaningrün

Kombinationen von photochromen Verbindungen und Tonerharzen können weiterhin jedes Bild in gewünschter Farbe ergeben und gelegentlich treten verschiedene variierende Schattierungen der getönten Bereiche auf.

Gemäß der Erfindung wird ein monochromatisches oder ein mehrfarbiges Bild erhalten, wenn die Funktion dieser vier Arten von Tonern ausgenutzt wird; beispielsweise wird das empfindliche Material mit einem Toner der Gruppe 1 behandelt, dann wird das erste Tonerbild tragende Material erneut im Dunkeln aufgeladen und bildweise belichtet, um ein zweites latentes Bild zu erhalten, welches dann mit einem Toner der Gruppe 2 erhalten wird, so daß sich ein Bild einstellt, welches aus drei Bereichen von unterschiedlichen Schattierungen, d. h. dem Nichtbildbereich, dem Bildbereich des ersten Toners (farblos) und dem Bildbereich des zweiten Toners (zweite Schattierung unterschiedlich von derjenigen des Nichtbildbereiches) besteht. In diesem Fall wird der Bildbereich des ersten Toners, falls der Toner hochisolierend ist, zu einer hohen Spannung aufgeladen und der Lichtabfall wird ziemlich verzögert, so daß der zweite Toner stark an dem ersten Tonerbildbereich haften kann (bei der Positiv-Positiv-Entwicklung)

Dies ergibt keinen Einfluß auf die Schattierung des Bildes insgesamt, die kein Problem darstellt, falls der zweite Toner ebenfalls farblos ist.

In sehr vorteilhafter Weise zeigt die in der empfindlichen Schicht gemäß der Erfindung enthaltene photochrome Verbindung nicht nur die Eigenschaft der Lieferung eines Bildes von mehr als einer Farbe bei der Entwicklung, sondern sensibilisiert auch die Lichtempfindlichkeit des Photoleiters, wie Poly-N-vinylcarbazol, d. h. verhält sich als Sensibilisator. Als photochrome, im Rahmen der Erfindung einzusetzende Verbindungen seien als Beispiele diejenigen der allgemeinen Formel



angegeben, worin  $R_1$  einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, einen substituierten Alkylrest mit Substituenten wie Carboxyl-, Cyan- oder Estergruppen oder einen Phenylrest,  $R_2$  und  $R_3$  einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder einen Phenylrest oder zusammen eine Gruppe  $-(CH_2)_n-$  bilden, n die Zahlen 4 oder 5, X ein Wasserstoffatom, eine Nitrogruppe, ein Halogenatom, eine Hydroxycarbonyl- oder Alkoxycarbonylgruppe, einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe und mindestens mehr als einer der Reste Y ein Wasserstoffatom, eine Nitrogruppe, ein Halogenatom, eine Aldehydgruppe oder eine Alkoxygruppe bedeuten.

Als Beispiele für Verbindungen der vorstehenden allgemeinen Formel seien die folgenden Verbindungen aufgeführt:

1,3,3-Trimethylspiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
 1,3,3-Trimethyl-8'-formylspiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
 1,3,3-Trimethyl-6',8'-dichlorospiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
 1,3,3-Trimethyl-8'-methoxyspiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
 1,3,3-Trimethyl-6'-nitrospiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
 1,3,3-Trimethyl-6',8'-dibromospiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
 1,3,3-Trimethyl-5',7'-dichlor-6'-nitrospiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
 1,3,3-Trimethyl-8'-formyl-6'-nitrospiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
 1,3,3-Trimethyl-8'-methoxy-6'-nitrospiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
 1-Äthyl-3,3-dimethyl-6'-nitrospiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
 1-Propyl-3,3-dimethyl-6'-nitrospiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
 1-Butyl-3,3-dimethyl-6'-nitrospiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
 1,3,3-Trimethyl-5-methyl-6'-nitrospiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
 1,3,3-Trimethyl-5-methyl-8'-methoxy-6'-nitrospiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
 1,3,3-Trimethyl-5-methyl-5',7'-dichlor-6'-nitrospiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
 1,3,3-Trimethyl-5-methoxyspiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
 1,3,3-Trimethyl-5-methoxy-6'-nitrospiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
 1,3,3-Trimethyl-5-methoxy-8'-methoxy-6'-nitrospiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
 1,3,3-Trimethyl-5-chlorospiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
 1,3,3-Trimethyl-5-chlor-6'-nitrospiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
 1,3,3-Trimethyl-5-chlor-8'-methoxy-6'-nitrospiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
 1,3,3-Trimethyl-5-chlor-6',8'-dibromospiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),



1,3,3-Trimethyl-5-nitrospiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
1,3,3-Trimethyl-5,6'-dinitrospiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
1,3,3-Trimethyl-5,6'-dinitro-8'-methoxyspiro-(indolin-2,2'-  
2'H-chromen),  
1,3,3-Trimethyl-5-nitro-6',8'-dibromspiro-(indolin-2,2'-  
2'H-chromen),  
1,3,3-Trimethyl-5-äthoxycarbonyl-6'-nitrospiro-(indolin-  
2,2'-2'H-chromen),  
1,3,3-Trimethyl-5-äthoxycarbonyl-8'-methoxy-6'-nitrospiro-  
(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
1,3,3-Trimethyl-5-äthoxycarbonyl-6',8'-dibromspiro-(indolin-  
2,2'-2'H-chromen),  
1-Benzyl-3,3-dimethyl-8'-methoxy-6'-nitrospiro-(indolin-2,2'-  
2'H-chromen),  
1-Benzyl-3,3-dimethyl-8'-nitrospiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
1-Carboxyäthyl-3,3-dimethyl-6'-nitrospiro-(indolin-2,2'-2'H-  
chromen),  
1-Carboxyäthyl-3,3-dimethyl-8'-methoxy-6'-nitrospiro-(indo-  
lin-2,2'-2'H-chromen),  
1-Cyanäthyl-3,3-dimethylspiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
1-Cyanäthyl-3,3-dimethyl-6'-nitrospiro-(indolin-2,2'-2'H-  
chromen),  
1-Cyanäthyl-3,3-dimethyl-8'-methoxy-6'-nitrospiro-(indolin-  
2,2'-2'H-chromen),  
1-Carboxypropyl-3,3-dimethyl-6'-nitrospiro-(indolin-2,2'-  
2'H-chromen),  
1-Carboxypropyl-3,3-dimethyl-8'-methoxy-6'-nitrospiro-(indo-  
lin-2,2'-2'H-chromen),  
1-γ-Carbäthoxypropyl-3,3-dimethylspiro-(indolin-2,2'-2'H-  
chromen),  
1-γ-Carbäthoxypropyl-3,3-dimethyl-6'-nitrospiro-(indolin-  
2,2'-2'H-chromen),  
1-γ-Carbäthoxypropyl-3,3-dimethyl-8'-methoxy-6'-nitrospiro-  
(indolin-2,2'-2'H-chromen),

1-~~6~~-Brombutyl-3,3-dimethylspiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
 1-~~6~~-Brcmbutyl-3,3-dimethyl-6'-nitrospiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
 1-~~6~~-Brombutyl-3,3-dimethyl-8'-methoxy-6'-nitrospiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
 3,3-Dimethyl-1-hydroxyäthylspiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
 3,3-Dimethyl-1-hydroxyäthyl-6'-nitrospiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
 3,3-Dimethyl-1-hydroxyäthyl-8'-methoxy-6'-nitrospiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
 3,3-Dimethyl-1-methoxyäthyl-6'-nitrospiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
 3,3-Dimethyl-1-hydroxyäthyl-8'-methoxy-6'-nitrospiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
 3,3-Dimethyl-1-methoxyäthyl-6'-nitrospiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
 3,3-Dimethyl-1-methoxyäthyl-8'-methoxy-6'-nitrospiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
 3,3-Dimethyl-1-phenyl-6'-nitrospiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
 3,3-Dimethyl-1-phenyl-8'-methoxy-6'-nitrospiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
 1,3-Dimethyl-3-äthylspiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
 1,3-Dimethyl-3-äthyl-6'-nitrospiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
 1,3-Dimethyl-3-äthyl-8'-methoxy-6'-nitrospiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
 1,3-Dimethyl-3-phenyl-6'-nitrospiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen),  
 1'-Methyl-6-nitro-2H-chromen-2-spiro-2'-indolin-3'-spiro-1"-cyclohexan,  
 1'-Methyl-6-nitro-2H-chromen-2-spiro-2'-indolin-3'-spiro-1"-cyclopentan.

Als Harze mit Photoleitfähigkeit seien die folgenden zwei Gruppen von Verbindungen als Beispiele aufgeführt:

- 1) mehrkernige aromatische Vinylpolymere: Polymere von Vinylnaphthalin, Vinylanthracen, Vinyldiphenyl, Vinylfluoren, Vinylacenaphthen, Vinylpyren, Vinylnaphthacen, Vinylperylene und dergleichen.
- 2) Vinylpolymere mit heterocyclischen Seitenketten: Polyvinylcarbazol, Polyvinylphenothiazin, Polyvinylacridin, Polyacryloylcarbazol, Polyvinylbenzofuran, Polyvinylpyrazolin, Polyvinylloxazol, Polyvinylfluoren und dergleichen.

Vorzugsweise beträgt die Menge der im Rahmen der Erfindung einzusetzenden photochromen Verbindung 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf photoleitendes Harz, besonders bevorzugt 2 bis 5 %.

Als Entwickler für die Ausbildung der Bilder nach dem elektrophotographischen Verfahren können diejenigen entweder von der Kaskadenentwicklung oder der Flüssigkeitsentwicklung verwendet werden.

Beispielsweise kann ein farbloser Flüssigentwickler nach dem folgenden Verfahren hergestellt werden:

Polyvinylacetat	2 Gew.-Teile
mit Leinöl modifiziertes Alkydharz	5 Gew.-Teile
Butylacetat	30 Gew.-Teile
Toluol	10 Gew.-Teile

5 Teile der Mischlösung der vorstehenden Bestandteile werden tropfenweise zu einem Gemisch aus

Kerosin	285 Teilen
Baumwollsaamenöl	15 Teilen

zugesetzt und mittels Ultraschallwellen dispergiert, so daß ein Entwickler mit positiver Ladung erhalten wird. Anstelle von Kerosin kann auch ein Isoparaffin und dergleichen verwendet werden.

Der Entwickler kann sowohl positiv als auch negativ durch die Wahl des Polymeren geladen sein. Als Beispiele seien Polyvinylacetat und Äthylcellulose, die sich positiv laden, und Nitrocellulose, Polyvinylchlorid, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymere, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylidenfluorid und dergleichen, die sich negativ laden, genannt.

Die Ladung des Kaskadenentwicklers kann entweder positiv oder negativ entsprechend der Elektrifikationsreihe der Harze variiert werden, die zur Herstellung der positiven oder negativen Entwickler verwendet wurden.

Gefärbte Pigmente, Farbstoffe oder andere Zusätze können zu diesen Harzen zugegeben werden, um Toner entsprechend den jeweiligen Zwecken zu erhalten.

Zur Bildung der empfindlichen Schicht wird eine Lösung der photochromen Verbindung und des photoleitenden Harzes, gelöst in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, auf einen Träger, beispielsweise einen transparenten Film oder ein Papier und dergleichen, das einer Leitfähigkeitsbehandlung unterzogen wurde, aufgezogen und getrocknet. Das beim erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Produkt kann für mehrfarbige Kopien, Diapositive, Originale für Diapositive, Dekorationsfilme und dergleichen angewandt werden und ist besonders ausgezeichnet zur Fixierung des photochromen empfindlichen Materials.

Die folgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung.

Eine Lösung aus 1 Teil 1,3,3-Trimethyl-5-äthoxycarbonyl-6'-nitrospiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen) und 50 Teilen einer 20 %-igen Lösung von Poly-N-vinylcarbazol in Toluol wurde auf eine Polyäthylenterephthalatfolie, die mit einem durchsichtigen leitenden Unterüberzug überzogen war, so aufgezogen, daß die Trockenfilmstärke 10 Mikron betrug. Der Film war farblos und durchsichtig. Die empfindliche Schicht kann in den folgenden beiden Weisen verwendet werden:

- 1) ein transparenter Film mit negativem Bild wird mit der Schicht kontaktiert und während 30 Sekunden mit einer Ultraviolettlampe (Toshiba SHL-100 der Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.) aus einem Abstand von 15 cm zur Ausbildung eines positiven Bildes bestrahlt, welches lediglich in den Bereichen gefärbt ist, durch die die Ultraviolettstrahlen hindurchgingen. Falls es im Dunkeln stehengelassen wird oder auf 80°C erhitzt wird, entwickelt es sich zu einem farblosen transparenten Film zurück.
- 2) Der farblose Film wird im Dunkeln positiv aufgeladen, mit einem transparenten Film mit positivem Bild kontaktiert, während 2 Sekunden mit einer 20 W-Fluoreszenzlampe (Toshiba Neoline FL-20S, der Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.) aus einem Abstand von 15 cm belichtet und mit einem flüssigen farblosen Tonerentwickler mit negativer Ladung, beispielsweise einem flüssigen Entwickler mit einem Gehalt von Polyvinylchlorid als Toner, unter Ausbildung eines Positivbildes entwickelt, indem die mit dem Toner ausgestatteten Bereiche opak sind. Wenn es in eine Dampf-atmosphäre eines Lösungsmittels, das den Toner löst, gebracht wird, beispielsweise Trichloräthylen, wird es durchsichtig und fixiert. Das Bild ist schwierig mit den

Augen zu unterscheiden. Wenn es insgesamt während 30 Sekunden mit einem Ultraviolett-Lampe bestrahlt wird, wird der Nichtbildbereich blau gefärbt und ergibt ein negatives Bild, bei dem die mit dem Toner entwickelte Bildfläche transparent ist. Wenn man es im Dunkeln stehenläßt oder erhitzt, wird es entfärbt und durchsichtig. Beispiel 1 gehört zur vorstehend angegebenen Klassifizierung 1.

### Beispiel 2

Eine Lösung aus 1 Teil 1,3,3-Trimethyl-6'-nitro-spiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen) und 50 Teilen einer 20 %-igen Lösung von Poly-N-vinylcarbazol in Toluol wird auf einen mit einem transparenten leitenden Unterzug ausgestatteten Polyäthylenterephthalatfilm so aufgezogen, daß die Trockenfilmstärke 10 Mikron beträgt. Es zeigt den vorstehenden Photochromismus. Der Film wird weiterhin in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 entsprechend dem elektrophotographischen Verfahren geladen, bildweise ausgesetzt, mit einem Cellulose-triacetattoner entwickelt und in einer Atmosphäre aus Trichloräthylen fixiert, so daß sich ein Bild ergibt, worin der Bildbereich rot ist und der Nichtbildbereich farblos ist. Falls er insgesamt an Ultraviolettstrahlen ausgesetzt wird, werden die Nichtbildbereiche dunkelblau und der Bildbereich rötlich-violett.

Dieses Beispiel gehört zur vorstehenden Klassifizierung 2.

In diesem Beispiel ergibt die Variierung der Tonerbestandteile (Zusätze und Harz) die in der folgenden Tabelle zusammengefaßten Ergebnisse:

Zusatz	Harz	im Dunkeln		Gesamtaussetzung an Ultraviolettstrahlen	
		Farbe der Nichtbildbereiche	Farbe der Bildbereiche	Farbe der Nichtbildbereiche	Farbe der Bildbereiche
p-Oxybenzoesäure	PMMA <sup>1)</sup>	farblos <sup>7)</sup>	farblos	blau	rötlich-purpur
	PVAc <sup>2)</sup>	"	"	"	rosa
	TAC <sup>3)</sup>	"	rot	"	rötlich-purpur
	PMMA	"	farblos	"	rosa
	PVAc	"	"	"	"
	TAC	"	blaß-gelb	"	bläulich-purpur
	PS <sup>4)</sup>	"	farblos	"	rosa
Tinuvin 326 <sup>5)</sup>	PMMA	"	"	"	"
	PVAc	"	"	"	"
	TAC	"	gelb	"	bläulich-purpur
	PS	"	farblos	"	"
Uvinul M-40 <sup>6)</sup>	PMMA	"	"	"	rosa
	PVAc	"	"	"	"
	TAC	"	blaß-gelb	"	rötlich-purpur
	PS	"	farblos	"	bläulich-purpur
p-Nitrophenol	PMMA	"	blaß-rot	"	rosa
	PVAc	"	farblos	"	rot
	TAC	"	blaß-gelb	"	rötlich-purpur
	PS	"	rot	"	bläulich-purpur
Kohlenstoff-tetrabromid	PMMA	"	gelb	"	purpur
	PVAc	"	"	"	orange
	TAC	"	"	"	gelb
	PS	"	"	"	"

- 1) PMMA: Polymethylmethacrylat
- 2) PVAc: Polyvinylacetat
- 3) TAC: Cellulosetriacetat
- 4) PS: Polystyrol
- 5) Tinuvin 326: Ultraviolettabsorber der Geigy Co.
- 6) Uvinul M-40: Ultraviolettabsorber der GAF Co.
- 7) Der Ausdruck "farblos" bedeutet "farblos und transparent"

### Beispiel 3

Das nach Beispiel 1 erhaltene empfindliche Material wurde mit einem Toner aus p-Oxybenzoesäure und Polymethylmethacrylat entwickelt, fixiert und insgesamt an Ultraviolettstrahlen ausgesetzt, wodurch der Nichtbildbereich blau und der Bildbereich rosa gefärbt wurde. Er änderte sich auf farblos und transparent beim Erhitzen auf 80°C.

Dieses Beispiel gehört zur vorstehenden Klassifikation 3.

### Beispiel 4

Eine Lösung aus 1 Teil 1,3,3-Trimethyl-5-methoxy-6'-nitrospiro-(indolin-2,2'-2'H-chromen) und 50 Teile einer 20 %-igen Lösung von Polyacennaphthylen in Toluol wurde auf einen mit einem transparenten leitenden Unterzug ausgestatteten Polyäthylenterephthalatfilm so aufgezogen, daß die Trockenfilmstärke 10 Mikron betrug und zu einem transparenten Film getrocknet, der den vorstehenden Photochromismus zeigte. Der Film wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 geladen und belichtet, mit einem blauen Toner kaskadenentwickelt und fixiert und ein positives Bild erhalten.



Wenn er insgesamt an Ultraviolettstrahlen ausgesetzt wurde, änderte sich die gesamte Oberfläche zu blau und es ergab sich eine schwierige Unterscheidung des Bildes. Beim Erhitzen wurde der Nichtbildbereich farblos und es ergab sich ein ausgeprägtes Bild.

Dieses Beispiel gehört zur vorstehenden Klassifizierung 4.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Tonerbildes, wobei ein elektrostatisches latentes Bild auf einer elektrophotographischen empfindlichen Schicht, die eine photochrome Verbindung enthält, nach dem elektrophotographischen Verfahren gebildet wird und mit einem Toner unter Bildung eines Tonerbildes entwickelt wird, dadurch gekennzeichnet, daß ein Toner mit der Wirkung verwendet wird, daß er die Färbung oder Entfärbung oder die Farbschattierung der photochromen Verbindung in der empfindlichen Schicht steuert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Harz, welches die Farbentwicklung der photochromen Verbindung hindert, als Harz des Toners verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Harz des Toners ein Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymeres, Polyhydroxyäthylmethacrylat oder Polyvinylpyrrolidon verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Harz, welches beim Vermischen mit der photochromen Verbindung farbentwickelt wird, als Harz des Toners verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß Celluloseacetat, Äthylcellulose, Celluloseacetatbutylat oder Celluloseacetatphthalat als Harz des Toners verwendet werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Harz, dessen Polarität von derjenigen der photochromen Verbindung unterschiedlich ist und das beim Vermischen mit der Verbindung von größerer Polarität und Aussetzung an Licht gefärbt wird, verwendet wird, wodurch die

Farbe des mit dem Toner versehenen Bereiches unterschiedlich von derjenigen des Untergrundes wird, als Harz des Toners verwendet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß Polystyrol, Polyvinylacetat oder Polymethacrylsäureester als Harz des Toners verwendet werden.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß Phthalsäure, Benzoessäure, Nitrobenzoesäure, Chlorbenzoesäure, Oxybenzoesäure, Salicylsäure, Toluylsäure, Naphthoesäure, Anthranilsäure, Anisinsäure, Nitrophenol, Naphthol, Pikrinsäure, Chlorphenol, Oxyacetophenon, Resorcin, Hydrochinon oder Oxybenzophenon als Verbindungen, deren Polarität von derjenigen des Harzes im Toner unterschiedlich sind und die eine größere Polarität besitzen, verwendet werden.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Harz, welches ein gefärbtes Pigment enthält, als Harz des Toners verwendet wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß Ruß als schwarzes Pigment verwendet wird.

11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß Brillant Carmine 6B, Chinacridone Red oder ÖlRed als rotes Pigment verwendet werden.

12. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß Hansa-Yellow, Benzidin-Yellow oder Öl-Yellow als gelbes Pigment verwendet werden.

13. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß Phthalocyaninblau oder Phthalocyaningrün als blaues Pigment verwendet werden.